

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-57950

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 3 月 5 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 55/12		7639-4F		
B 3 2 B 27/30		B 9349-4F		
C 0 8 J 5/18	C E T			
G 0 2 B 5/30				
// B 2 9 K 25:00				

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-196819	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成6年(1994)8月22日	(72) 発明者	小田 尚伸 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	吉永 知則 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	奥平 正 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 二軸延伸フィルム及びそれを用いた偏光板

(57) 【要約】

【目的】 本発明は二軸延伸フィルム、詳しく言えば光等方性が良好で、且つ透明性、耐熱性および耐湿性に優れた、シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂と配向に伴い正の複屈折を示す重合体からなる、二軸延伸フィルム及びそれを用いた偏光板に関するものである。

【構成】 二軸延伸されたフィルムであって、該フィルムのレターデーションが100nm以下であることを特徴とする二軸延伸フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二軸延伸されたフィルムであって、該フィルムのレターデーションが 100nm 以下であることを特徴とする二軸延伸フィルム。

【請求項 2】 シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体と配向に伴い正の複屈折を示す重合体を混合した樹脂組成物からなる二軸延伸されたフィルムであることを特徴とする請求項 1 記載の二軸延伸フィルム。

【請求項 3】 シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体と配向に伴い正の複屈折を示す重合体が積層された二軸延伸フィルムであることを特徴とする請求項 1 記載の二軸延伸フィルム。

【請求項 4】 シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体と配向に伴い正の複屈折を示す重合体を混合した樹脂組成物と配向に伴い正または負の複屈折を示す重合体が積層された二軸延伸フィルムであることを特徴とする請求項 1 記載の二軸延伸フィルム。

【請求項 5】 光線透過率が 80% 以上であることを特徴とする請求項 1、2、3、および 4 記載の二軸延伸フィルム。

【請求項 6】 150℃における熱収縮率が 3% 以下であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、および 5 記載の二軸延伸フィルム。

【請求項 7】 偏光子の少なくとも一方の面に、請求項 1、2、3、4、5、および 6 記載の二軸延伸フィルムの層を形成したことを特徴とする偏光板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は二軸延伸フィルム、詳しく言えば光等方性が良好で、且つ透明性、耐熱性および耐湿性に優れた、シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂と配向に伴い正の複屈折を示す重合体からなる、二軸延伸フィルム及びそれを用いた偏光板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】通常、偏光板の保護フィルムにはセルローストリアセテート (TAC) フィルムが用いられている。しかし、偏光板が使用される液晶表示板は車搭載等により、高温および高湿の環境で使用されるようになり、TAC フィルムの耐熱性および耐湿性では保護フィルムとして必ずしも満足できない状況になった。そのため一軸延伸されたポリエステルフィルムやアモルファスポリオレフィンフィルム等が検討されているが、光等方性、透明性、耐湿性およびコスト等において満足できるものは得られていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】偏光板の保護フィルムに用いる基材には光等方性、透明性、耐熱性、寸法安定性、加工性、ガスバリア性、低吸湿性が要求されている。しかし、これら従来ポリマーフィルムに於いてこれ

らすべての要求特性を満たすものはなかった。シンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸延伸フィルムは透明性、耐熱性、寸法安定性、加工性、低吸湿性には優れており、偏光板の保護フィルムとして期待されている。しかしながら、延伸フィルムでは光学異方性をなくすることが困難であり、また、未延伸シートでは加熱により結晶化が進み不透明となった。本発明は光等方性および透明性が良好で、且つ耐熱性および耐湿性に優れた二軸延伸フィルムおよびこれを用いた偏光板に関するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】この目的に沿う本発明の二軸延伸フィルムはシンジオタクチック構造を有するポリスチレン系重合体と少なくとも 1 種の配向に伴い正の複屈折を示す重合体からなる、二軸延伸されたフィルムであって、フィルムのレターデーションが 100nm 以下であるものである。更に本発明は、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体と配向に伴い正の複屈折を示す重合体を混合した樹脂組成物からなる二軸延伸されたフィルム、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体と配向に伴い正の複屈折を示す重合体が積層された二軸延伸フィルム、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体と配向に伴い正の複屈折を示す重合体を混合した樹脂組成物と配向に伴い正または負の複屈折を示す重合体が積層された二軸延伸フィルム、光線透過率が 80% 以上とすること、150℃における熱収縮率が 3% 以下とすることにより光等方性が良好で、且つ透明性、耐熱性および耐湿性に優れた二軸延伸フィルムを得ることができる。また、偏光子の少なくとも一方の面にこれらの二軸延伸フィルムの層を形成した偏光板は耐熱性及び耐湿性に優れ、且つ液晶表示用途に用いた場合、光等方性および透明性に優れた物であるため鮮明な画像を得ることができる。

【0005】本発明に用いられる立体規則性がシンジオタクチック構造であるポリスチレン系重合体は、側鎖であるフェニル基又は置換フェニル基が核磁気共鳴法により定量されるタクティシティがダイアド (構成単位が二個) で 85% 以上、ペンタッド (構成単位が 5 個) で 50% 以上のシンジオタクチック構造であることが望ましい。

【0006】該ポリスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ (p-, m-又はo-メチルスチレン)、ポリ (2, 4-, 2, 5-, 3, 4-又は3, 5-ジメチルスチレン)、ポリ (p-ターシャリーブチルスチレン) などのポリ (アルキルスチレン)、ポリ (p-, m-又はo-クロロスチレン)、ポリ (p-, m-又はo-ブロモスチレン)、ポリ (p-, m-又はo-フルオロスチレン)、ポリ (o-メチル-p-フルオロスチレン) などのポリ (ハロゲン化スチレン)、ポリ (p-, m-又はo-クロロメチルスチレン) などのポリ (ハロゲン置換アルキルスチレン)、ポリ (p-, m-又はo-メ

3

トキシスチレン)、ポリ(p-、m-又はo-エトキシスチレン)などのポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(p-、m-又はo-カルボキシメチルスチレン)などのポリ(カルボキシアルキルスチレン)ポリ(p-ビニルベンジルプロピルエーテル)などのポリ(アルキルエーテルスチレン)、ポリ(p-トリメチルシリルスチレン)などのポリ(アルキルシリルスチレン)、さらにはポリ(ビニルベンジルジメトキシホスファイド)などが挙げられる。

【0007】本発明においては、前記ポリスチレン系重合体のなかで、特にポリスチレンが好適である。また、本発明で用いるシンジオタクチック構造を有するポリスチレン系重合体は、必ずしも単一化合物である必要はなく、シンジオタクティシティが前記範囲内であればアタクチック構造やアイソタクチック構造のポリスチレン系重合体との混合物や、共重合体及びそれらの混合物でもよい。また本発明に用いるポリスチレン系重合体は、重量平均分子量が10,000以上、更に好ましくは50,000以上である。重量平均分子量が10,000未満のものでは、強度特性や耐熱性に優れたフィルムを得ることができない。重量平均分子量の上限については、特に限定されるものではないが、1500,000以上では延伸張力の増加に伴う破断の発生などが生じるため余り好ましくない。

【0008】本発明の二軸延伸フィルムには必要に応じて、公知の酸化防止剤、帯電防止剤、相溶化剤、滑り性を付与するための微粒子等を適量配合したものを用いることができる。配合量は重合体100重量部に対して10重量部以下が望ましい。10重量部を越えると延伸時に破断を起こしやすくなり、生産安定性不良となるので好ましくない。

【0009】本発明に用いられるフィルムの製造条件は特に限定されないが、公知の方法、例えば、縦延伸及び横延伸を順に行なう逐次二軸延伸方法のほか、横・縦・縦延伸法、縦・横・縦延伸法、縦・縦・横延伸法などの延伸方法を採用することができ、要求される強度や寸法安定性などの諸特性に応じて選択される。また、熱固定処理、縦弛緩処理、横弛緩処理などを施すことができる。しかし、通常の二軸延伸ではフィルムのレターデーションをなくすことは困難である。

【0010】本発明に用いられるフィルムのレターデーションは100nm以下、好ましくは80nm以下、さらに好ましくは50nm以下である必要がある。フィルムのレターデーションがこの範囲を超えると、偏光板の保護フィルムとして用いた場合に干渉色およびコントラスト低下が生じ、液晶表示用途に用いた場合、画像が不鮮明になる。レターデーションを小さくするためには、二軸延伸における縦方向の延伸倍率と横方向の延伸倍率を微調整する方法、二軸延伸後に更に延伸する方法等が挙げられる。しかし、延伸による改良では、フィルムの中央部においてレターデーションをなくすことが出来ても、フィルム端部はレターデーションの大きなものしかできない場合

4

が多い。製造工程における延伸温度や厚みの変動により、得られるフィルムのレターデーションの変化が大きく、安定した品質を持つ製品を得ることは困難である。また、フィルムの生産性を考慮した場合、フィルムの製造工程が複雑になり、製品として得られるフィルム幅が狭くなる方法は好ましいとは言えない。更に、これらの方法で得られたレターデーションの小さいフィルムを偏光板の保護フィルムとして用いた場合、正面から見ると干渉色の発生はないが、斜め方向から見た場合に干渉色が生じる欠点がある。それゆえ、延伸におけるレターデーションの発生を抑制するために、延伸に伴い正の複屈折を示す樹脂組成物を添加および/または積層することが好ましい。正の複屈折を示す樹脂としてはポリフェニレンオキサイド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド等が挙げられる。上記樹脂は混合物や共重合体及びそれらの混合物でもよい。

【0011】本発明において光線透過率は80%以上、好ましくは85%以上、更に好ましくは88%以上である。光線透過率が低下すると液晶表示用途に用いた場合、液晶表示の明るさが低下するため好ましくない。光線透過率を良好にするためにはシンジオタクチックポリスチレン系重合体と添加する正の複屈折を示す樹脂との相溶性が良好であることおよび正の複屈折を示す樹脂の光線透過率が80%以上であることが好ましい。

【0012】本発明において150℃における熱収縮率は3%以下、好ましくは2%以下、さらに好ましくは1.5%以下である。熱収縮率がこの範囲をはずれると、液晶表示用途に使用された場合、その液晶表示の製造工程および使用時に高温にさらされるため変形や平面性不良が発生する。それゆえ、熱収縮率を良好に保つためには製造時の延伸および熱固定条件の他に、添加および/または積層する正の複屈折を示す樹脂の耐熱性も重要となる。それゆえ、添加する樹脂としてはポリフェニレンオキサイド、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイドが特に好ましい。添加量または積層の厚み比率は、光線透過率及び熱収縮率を悪化しない範囲で、且つ延伸に伴う屈折率の変化が小さいことが好ましい。

【0013】また本発明において、酸化インジウム、酸化錫、酸化インジウム錫、金、銀、銅、パラジウム、ニッケル等の透明導電性薄膜を形成すること、酸化硅素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等のガスバリア性を付与するための複合化合物薄膜を形成すること、フッ化マグネシウム等の防眩性を付与する薄膜層を形成すること、その他、ハードコート層、防曇コート層及び帯電防止コート層等の機能性被膜層を形成することができる。更に、これらの薄膜の接着特性を向上するために、インラインコートやオフラインコートにより易接着層を設けたり、コロナ処理や火炎プラズマ処理等による表面

活性化処理を行うことができる。

#### 【0014】

【実施例】以下に実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、フィルムの評価方法を以下に示す。

#### 【0015】(1) レターデーション

フィルムのレターデーションは偏光顕微鏡下でセナルモン型コンペンセータを使用し、測定した。

#### 【0016】(2) 光線透過率

JIS-K6714 に準じ、日本精密光学株式会社製ポイック積分球式HTR メータSEP-H2D 形により、フィルムの光線透過率を求めた。

#### 【0017】(3) 熱収縮率

フィルムを幅15mm、長さ200mmの短冊状に切り取り、中央に150mmの間隔で印をつけ5gの一定張力下で固定し印の間隔L0を測る。続いて、無荷重で30分間、150℃雰囲気中のオープンにいた後の印の間隔L1を求め、以下の式から収縮率を算出した。

$$\text{熱収縮率}(\%) = (L0 - L1) / L0 \times 100$$

#### 【0018】実施例1

シンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量28000) 100重量部およびポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル(30℃クロロホルム中での固有粘度0.49g/dl) 50重量部よりなる混合物を乾燥し、310℃で熔融し、2mmのリップギャップの318℃のTダイから押し出し、40℃の冷却ロールに静電印荷法により密着・冷却固化し、厚さ835μmの無定形シートを得た。該無定形シートをまず金属ロールにより120℃に予熱し、表面温度185℃のセラミックロールを用い縦方向に1.6倍延伸した後、更にロールにより140℃に予熱し、表面温度700℃の赤外線加熱ヒーターを3本使用し加熱し、フィルム温度185℃で縦方向に1.4倍延伸し、更にフィルム温度160℃になるようにセラミックロールで加熱し縦方向に1.5倍延伸した。次いで、テンターでフィルムを160℃に予熱し、横方向に延伸温度170℃で2・延伸し、更に200℃で1.6倍延伸した。得られたフィルムを255℃で12秒熱固定処理した。その後、230℃で3%横弛緩処理した。得られたフィルムの厚みは80μmであった。フィルム特性を表1に示す。得られたフィルムを偏光子の両面に接着剤層を介して積層し偏光板を作成した。この偏光板のコントラストは良好であった。

#### 【0019】実施例2

シンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量28000)を300℃で熔融したものが外層となり、ポリナフタレンテレフタレート(重量平均分子量28000)を300℃で熔融したものが内層となりシンジオタクチックポリスチレン層とポリナフタレンテレフタレート層の厚み比率が1対1となるようにをダイ内部で積層し、2mmのリップギャップの315℃のTダイから押し出し、40℃の冷却ロールに静電印荷法により密着・冷却固化し、厚さ835μmの無定形シートを得

た。該無定形シートをまず金属ロールにより95℃に予熱し、表面温度140℃のセラミックロールを用い縦方向に1.6倍延伸した後、更にロールにより100℃に予熱し、表面温度700℃の赤外線加熱ヒーターを3本使用し加熱し、フィルム温度135℃で縦方向に1.4倍延伸し、更に、フィルム温度125℃になるようにセラミックロールで加熱し縦方向に1.5倍延伸した。次いで、テンターでフィルムを120℃に予熱し、横方向に延伸温度120℃で2.0倍延伸し、更に150℃で1.6倍延伸した。得られたフィルムを260℃で12秒熱固定処理した。その後、235℃で3%横弛緩処理した。得られたフィルムの厚みは80μmであった。フィルム特性を表1に示す。得られたフィルムを偏光子の両面に接着剤層を介して積層し偏光板を作成した。この偏光板のコントラストは良好であった。

#### 【0020】比較例1

シンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量28000)を乾燥し、290℃で熔融し、2mmのリップギャップの315℃のTダイから押し出し、40℃の冷却ロールに静電印荷法により密着・冷却固化し、厚さ835μmの無定形シートを得た。該無定形シートをまず金属ロールにより95℃に予熱し、表面温度140℃のセラミックロールを用い縦方向に1.6倍延伸した後、更にロールにより100℃に予熱し、表面温度700℃の赤外線加熱ヒーターを3本使用し加熱し、フィルム温度135℃で縦方向に1.4倍延伸し、更に、フィルム温度125℃になるようにセラミックロールで加熱し縦方向に1.5倍延伸した。次いで、テンターでフィルムを120℃に予熱し、横方向に延伸温度120℃で2.0倍延伸し、更に150℃で1.6倍延伸した。得られたフィルムを255℃で12秒熱固定処理した。その後、230℃で3%横弛緩処理した。得られたフィルムの厚みは80μmであった。フィルム特性を表1に示す。得られたフィルムを偏光子の両面に接着剤層を介して積層し偏光板を作成した。このフィルムの端部を使用した偏光板のコントラストは良好なものが得られなかった。

#### 【0021】実施例3

シンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量28000) 100重量部およびポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル(30℃クロロホルム中での固有粘度0.49g/dl) 50重量部よりなる混合物を乾燥し、310℃で熔融し、2mmのリップギャップの318℃のTダイから押し出し、40℃の冷却ロールに静電印荷法により密着・冷却固化し、厚さ895μmの無定形シートを得た。該無定形シートをまず金属ロールにより120℃に予熱し、表面温度185℃のセラミックロールを用い縦方向に1.8倍延伸した後、更にロールにより120℃に予熱し、表面温度700℃の赤外線加熱ヒーターを3本使用し加熱し、フィルム温度165℃で縦方向に2.0倍延伸した。次いで、テンターでフィルムを160℃に予熱し、横方向に延伸温度170℃で2.0倍延伸し、更に200℃で1.6倍延伸した

後、255℃で12秒熱固定処理した。その後、230℃で3%横弛緩処理した。得られたフィルムの厚みは80 $\mu$ mであった。フィルム特性を表1に示す。得られたフィルムを偏光子の両面に接着剤層を介して積層し偏光板を作成した。この偏光板のコントラストは良好であった。

#### 【0022】実施例4

シンジオタクチックポリスチレン（重量平均分子量280000）を300℃で熔融したものが外層となり、ポリナフタレンテレフタレート（重量平均分子量280000）を300℃で熔融したものが内層となりシンジオタクチックポリスチレン層とポリナフタレンテレフタレート層の厚み比率が1対1となるようにをダイ内部で積層し、2mmのリップギャップの315℃のTダイから押し出し、40℃の冷却ロールに静電印荷法により密着・冷却固化し、厚さ895 $\mu$ mの無定形シートを得た。該無定形シートをまず金属ロールにより95℃に予熱し、表面温度140℃のセラミックロールを用い縦方向に1.8倍延伸した後、更にロールにより90℃に予熱し、表面温度700℃の赤外線加熱ヒーターを3本使用し加熱し、フィルム温度125℃で縦方向に2.0倍延伸した。次いで、テンターでフィルムを120℃に予熱し、横方向に延伸温度120℃で2.0倍延伸し、更に150℃で1.6倍延伸した後、260℃で12秒熱固定処理した。その後、235℃で3%横弛緩処理した。得られたフィルムの厚みは80 $\mu$ mであった。フィルム特性を表1に示す。得られたフィルムを偏光子の両面に接着剤層を介して積層し偏光板を作成した。この偏光板のコントラストは良好であった。

#### 【0023】比較例2

シンジオタクチックポリスチレン（重量平均分子量280000）を乾燥し、290℃で熔融し、2mmのリップギャップの315℃のTダイから押し出し、40℃の冷却ロールに静電印荷法により密着・冷却固化し、厚さ895 $\mu$ mの無定形シートを得た。該無定形シートをまず金属ロールにより95℃に予熱し、表面温度135℃のセラミックロールを用い縦方向に1.8倍延伸した後、更にロールにより90℃に予熱し、表面温度700℃の赤外線加熱ヒーターを3本\*

\*使用し加熱し、フィルム温度125℃で縦方向に2.0倍延伸した。次いで、テンターでフィルムを120℃に予熱し、横方向に延伸温度120℃で2.0倍延伸し、更に150℃で1.6倍延伸した後、255℃で12秒熱固定処理した。その後、230℃で3%横弛緩処理した。得られたフィルムの厚みは80 $\mu$ mであった。フィルム特性を表1に示す。得られたフィルムを偏光子の両面に接着剤層を介して積層し偏光板を作成した。この偏光板のコントラストは良好なものが得られなかった。

#### 10 【0024】実施例5

シンジオタクチックポリスチレン（重量平均分子量280000）100重量部およびポリ（2、6-ジメチル-1、4-フェニレン）エーテル（30℃クロロホルム中での固有粘度0.49g/dl）20重量部よりなる混合物を300℃で熔融したものが外層となり、ポリナフタレンテレフタレートを300℃で熔融したものが内層となりシンジオタクチックポリスチレン層とポリナフタレンテレフタレート層の厚み比率が2対1となるようにをダイ内部で積層し、2mmのリップギャップの315℃のTダイから押し出し、40℃の冷却ロールに静電印荷法により密着・冷却固化し、厚さ895 $\mu$ mの無定形シートを得た。該無定形シートをまず金属ロールにより100℃に予熱し、表面温度150℃のセラミックロールを用い縦方向に1.8倍延伸した後、更にロールにより100℃に予熱し、表面温度700℃の赤外線加熱ヒーターを3本使用し加熱し、フィルム温度135℃で縦方向に2.0倍延伸した。次いで、テンターでフィルムを130℃に予熱し、横方向に延伸温度130℃で2.0倍延伸し、更に160℃で1.6倍延伸した。得られたフィルムを260℃で12秒熱固定処理した。その後、235℃で3%横弛緩処理した。得られたフィルムの厚みは80 $\mu$ mであった。フィルム特性を表1に示す。得られたフィルムを偏光子の両面に接着剤層を介して積層し偏光板を作成した。この偏光板のコントラストは良好であった。

#### 【0025】

#### 【表1】

	レターデーション,nm		光線透過率, %	熱収縮率, %
	中央部	端部		
実施例1	20	36	85	1.8
実施例2	26	43	90	1.6
比較例1	85	125	92	2.0
実施例3	35	75	85	1.5
実施例4	43	98	90	1.3
比較例2	521	658	92	1.8
実施例5	15	30	90	1.4

#### 【0026】

【発明の効果】以上記述したように、本発明は前記特許請求の範囲に記載のとりの構成を採用することによ

り、光等方性および透明性が良好で、且つ耐熱性および耐湿性に優れた二軸延伸フィルムが提供され、従って、本発明の工業的価値は大である。